

PRODUCTION OF AROMATIC ETHER

Publication number: JP11158103

Publication date: 1999-06-15

Inventor: WATANABE MASATO; KOIE YASUYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- international: C07D213/65; B01J31/24; C07B61/00; C07C41/16;
C07C43/205; C07C43/225; C07C45/64; C07C47/575;
C07C49/84; C07F7/18; C07B61/00; C07D213/00;
B01J31/16; C07B61/00; C07C41/00; C07C43/00;
C07C45/00; C07C47/52; C07C49/00; C07F7/00;
C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C43/205;
B01J31/24; C07C41/16; C07C43/225; C07C45/64;
C07C47/575; C07C49/84; C07D213/65; C07F7/18

- European:

Application number: JP19970323196 19971125

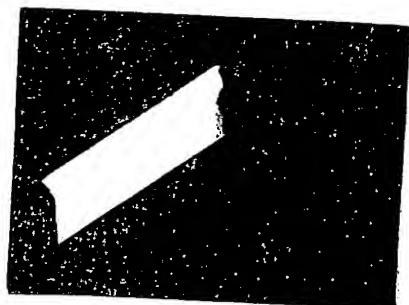
Priority number(s): JP19970323196 19971125

Report a data error here

Abstract of JP11158103

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for the synthesis of an aromatic ether in high activity and selectivity. **SOLUTION:** An aromatic ether can be produced by reacting a compound expressed by the general formula ArX_n (Ar is a substituted or unsubstituted aryl group, a substituted or unsubstituted heteroaryl group having at least one kind of hetero atom selected from nitrogen, oxygen and sulfur or a substituted or unsubstituted ferrocenyl group; X is Cl, Br, I or F; (n) is an integer of 1-6) with a compound expressed by the general formula ROM (R is a 1-20C alkyl group, a substituted or unsubstituted aryl group or a 3-10C trialkylsilyl group; M is an alkali metal) in the presence of a catalyst containing tri(t-butyl)phosphine and a palladium compound as essential components.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-158103

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51)Int.Cl.⁶
C 07 C 43/205

識別記号

F I
C 07 C 43/205

B

B 01 J 31/24
C 07 C 41/16
43/225

B 01 J 31/24
C 07 C 41/16
43/225

D

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-323196

(22)出願日 平成9年(1997)11月25日

(71)出願人 000003300
東ソ一株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 渡辺 真人
三重県四日市市別名6-9-30

(72)発明者 鮎江 泰行
三重県員弁郡東員町城山2丁目26-14

(54)【発明の名称】 芳香族性エーテルの製造方法

(57)【要約】

【課題】 芳香族性エーテルを高活性、高選択的に合成できる方法を提供する。

【解決手段】 トリ(ターシャリープチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒存在下、一般式ArX_n (式中、Arは置換若しくは無置換のアリール基、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を有する置換若しくは無置換のヘテロアリール基、又は置換若しくは無置換のフェロセニル基を表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素を表し、nは1~6の範囲の整数を表す。)で示される化合物と一般式R_mOM (式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は炭素数3~10のトリアルキルシリル基を表し、Mはアルカリ金属を表す。)で示される化合物を反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリ(ターシャリーブチル)ホスフィン
 ArX_n

(式中、Arは置換若しくは無置換のアリール基、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を有する置換若しくは無置換のヘテロアリール基、又は置換若しくは無置換のフェロセニル基を表す。)

ROH

(式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は炭素数3~10のトリアルキルシリル基を表し、Mはアルカリ金属を表す。)で示す。

$\text{Ar} - (\text{O}-\text{R})_m$

(式中、Arは一般式(1)のArと同一定義であり、Rは一般式(2)のRと同一定義であり、mは1~3の範囲の整数を表す。)で示される芳香族性エーテルの製造方法。

【請求項2】 一般式(2)で示される化合物が、ターキシナトリウムであることを特徴とする請求項1に記載の芳香族性エーテルの製造方法。

ArX_n

(式中、Arは置換若しくは無置換のアリール基、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を有する置換若しくは無置換のヘテロアリール基、又は置換若しくは無置換のフェロセニル基を表す。)

ROH

(式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は炭素数3~10のトリアルキルシリル基を表し、Mはアルカリ金属を表す。)で示す。

$\text{Ar} - (\text{O}-\text{R})_m$

(式中、Arは一般式(1)のArと同一定義であり、Rは一般式(3)のRと同一定義であり、mは1~3の範囲の整数を表す。)で示される芳香族性エーテルの製造方法。

【請求項4】 一般式(3)で示される化合物がフェノール誘導体であることを特徴とする請求項3に記載の芳香族性エーテルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】本発明は芳香族性エーテルの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒を用いる芳香族性エーテルの製造方法に関する。芳香族性エーテル類は、医薬、農薬の中間体として、また液晶素材として、更にはフェノール誘導体の前駆体として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】従来、アリールエーテルの合成としては、化学量論量のアルコキシ銅化合物とハログン化ベンゼン類を用い、ジメチルホルムアミド等の極性溶媒下実施する方法が知られている(Journal of American Chemical Society, 1974年, 96卷, 2829~2835.)。しかし

とパラジウム化合物を必須成分とする触媒存在下、下記一般式(1)

(1)

表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素を表し、nは1~6の範囲の整数を表す。)で示される化合物と下記一般式(2)

(2)

される化合物を反応させることを特徴とする下記一般式(4)

(4)

シャリーブトキシナトリウムであることを特徴とする請求項1に記載の芳香族性エーテルの製造方法。

【請求項3】 トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒存在下、下記一般式(1)

(1)

表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素を表し、nは1~6の範囲の整数を表す。)で示される化合物、下記一般式(3)

(3)

される化合物及び塩基を反応させることを特徴とする下記一般式(4)

(4)

ながらこの方法は、多量の銅廃棄物が生成することや高価な溶媒を使用する等、環境的にも経済的にも好ましい方法ではなかった。

【0003】また最近では、パラジウム又はニッケル触媒と、ビス(ジフェニルホスフィノ)ビナフチル(BINAP)や1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン等の2座ホスフィンを用いて、アリールハライドとアルコキサイドからアリールエーテルを合成する方法が報告されている(Journal of American Chemical Society, 1997年, 119卷, 3395~3396. 及びJournal of Organic Chemistry, 1997年, 62卷, 5413~5418.)。しかしながらこの方法も、基質として電子吸引性基を有するアリールハライド類や多環縮合アリールプロマイドを使用した場合にのみに有効であり、また触媒量も多く必要とすることから、応用性が乏しく、実用的にはまだ不充分であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒を使用することにより芳香族性エーテルを

高活性、高選択性に合成できることを見出し本発明を完成するに至った。

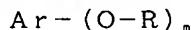
【0005】即ち本発明は、



(式中、Arは置換若しくは無置換のアリール基、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を有する置換若しくは無置換のヘテロアリール基、又は置換若しくは無置換のフェロセニル基を



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は炭素数3～10のトリアルキルシリル基を表し、Mはアルカリ金属を表す。)で示



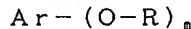
(式中、Arは一般式(1)のArと同一定義であり、Rは一般式(2)のRと同一定義であり、mは1～3の範囲の整数を表す。)で示される芳香族性エーテルの製



(式中、Arは置換若しくは無置換のアリール基、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を有する置換若しくは無置換のヘテロアリール基、又は置換若しくは無置換のフェロセニル基を



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は炭素数3～10のトリアルキルシリル基を表し、Mはアルカリ金属を表す。)で示



(式中、Arは一般式(1)のArと同一定義であり、Rは一般式(3)のRと同一定義であり、mは1～3の範囲の整数を表す。)で示される芳香族性エーテルの製造方法である。

【0006】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0007】本発明においては、パラジウム化合物とトリ(ターシャリーブチル)ホスフィンが必須であり、両者を組み合わせて触媒として反応系に加える。添加方法は、反応系にそれぞれ単独に加えても、予め錯体の形に調製して添加してもよい。

【0008】本発明において、パラジウム化合物としては特に限定するものではないが、例えば、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等の4価のパラジウム化合物、塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)、ジクロロ(シクロオクター-1,5-ジエン)パラジウム(II)、パラジウムトリフルオロアセテート(II)等の2価パラジウム化合物、トリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウム(0)、ト

①トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒存在下、下記一般式(1)

(1)

表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素を表し、nは1～6の範囲の整数を表す。)で示される化合物と下記一般式(2)

(2)

される化合物を反応させることを特徴とする下記一般式(4)

(4)

造方法、並びに

②トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンとパラジウム化合物を必須成分とする触媒存在下、下記一般式(1)

(1)

表し、Xは塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素を表し、nは1～6の範囲の整数を表す。)で示される化合物、下記一般式(3)

(3)

される化合物及び塩基を反応させることを特徴とする下記一般式(4)

(4)

リス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウムクロロホルム錯体(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)等の0価パラジウム化合物を挙げることができる。これらのうち、特に好ましくは、酢酸パラジウムである。パラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、上記一般式(1)で示される化合物に対し、パラジウム換算で0.01～20.0モル%であり、より好ましくは、パラジウム換算で0.1～10.0モル%である。

【0009】本発明において、トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの使用量は特に限定するものではないが、パラジウム化合物に対して0.5～10倍モルの範囲が適当であり、より好ましくはパラジウム化合物に対して0.8～5倍モルの範囲である。

【0010】本発明において、上記一般式(1)で示される化合物は、置換若しくは無置換のアリールハライド、窒素、酸素及び硫黄からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を有する置換若しくは無置換のヘテロアリールハライド、又は置換若しくは無置換のフェロセニルハライドであり、これらの芳香族性基に直接結合したハライド数は1～6の間で任意に選ぶことができる。

【0011】置換又は無置換アリールハライドの具体的な例としては、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ヨー

ドベンゼン、フルオロベンゼン等の無置換アリールハライド； α -ブロモトルエン、 m -ブロモトルエン、 p -ブロモトルエン、 α -クロロトルエン、 m -クロロトルエン、 p -クロロトルエン、 α -（ t -ブチル）ブロモベンゼン、 m -（ t -ブチル）ブロモベンゼン、 p -（ t -ブチル）ブロモベンゼン、 5 -ブロモ- $1,2,4$ -トリメチルベンゼン、 2 -ブロモ- m -キシリレン、 2 -ブロモ- p -キシリレン、 3 -ブロモ- α -キシリレン、 4 -ブロモ- α -キシリレン、 4 -ブロモ- m -キシリレン、 5 -ブロモ- m -キシリレン、 2 -クロロ- m -キシリレン、 2 -クロロ- p -キシリレン、 3 -クロロ- α -キシリレン、 4 -クロロ- α -キシリレン、 4 -クロロ- m -キシリレン、 5 -クロロ- m -キシリレン、 5 -クロロ- $1,2,4$ -トリメチルベンゼン、 5 -ブロモ- $1,2,4$ -トリメチルベンゼン、 α -ヨードトルエン、 m -ヨードトルエン、 p -ヨードトルエン、 p -（ 2 -ブロモエチル）ブロモベンゼン、 p -（ 2 -ブロモエチル）クロロベンゼン、 m -（ 2 -ブロモエチル）ブロモベンゼン等のアルキル置換アリールハライド類； α -ブロモベンズアルデヒド、 m -ブロモベンズアルデヒド、 p -ブロモベンズアルデヒド、 α -クロロベンズアルデヒド、 m -クロロベンズアルデヒド、 p -クロロベンズアルデヒド、 α -フルオロベンズアルデヒド、 m -フルオロベンズアルデヒド、 p -フルオロベンズアルデヒド、 α -ブロモベンゾトリフルオリド、 m -ブロモベンゾトリフルオリド、 p -ブロモベンゾトリフルオリド、 α -クロロベンゾトリフルオリド、 m -クロロベンゾトリフルオリド、 p -クロロベンゾトリフルオリド、 α -ブロモベンゾニトリル、 m -ブロモベンゾニトリル、 p -ブロモベンゾニトリル、 4 -クロロベンゾフェノン、 1 -ブロモ- 3 -（トリフルオロメトキシ）ベンゼン、 1 -ブロモ- 4 -（トリフルオロメトキシ）ベンゼン、 1 -クロロ- 3 -（トリフルオロメトキシ）ベンゼン、 1 -クロロ- 4 -（トリフルオロメトキシ）ベンゼン、 α -ジブロモベンゼン、 m -ジブロモベンゼン、 p -ジブロモベンゼン、 α -ジクロロベンゼン、 m -ジクロロベンゼン、 p -ジクロロベンゼン、 α -ブロモフルオロベンゼン、 m -ブロモフルオロベンゼン、 p -ブロモフルオロベンゼン、 α -ブロモクロロベンゼン、 m -ブロモクロロベンゼン、 p -ブロモクロロベンゼン、 α -クロロフルオロベンゼン、 m -クロロフルオロベンゼン、 p -クロロフルオロベンゼン、 2 -ブロモ- 4 -フルオロトルエン、 3 -ブロモ- 4 -フルオロトルエン、 4 -ブロモ- 2 -フルオロトルエン、 4 -ブロモ- 3 -フルオロトルエン、 2 -ブロモ- 5 -クロロトルエン、 3 -ブロモ- 4 -クロロベンゾトリフルオリド、 5 -ブロモ- 2 -クロロベンゾトリフルオリド、 1 -ブロモ- $2,3$ -ジクロロベンゼン、 1 -ブロモ- $2,6$ -ジクロロベンゼン、 1 -ブロモ- $3,5$ -ジクロロベンゼン、 $1,3,5$ -トリブ

ロモベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリヨードベンゼン等の電子吸引性官能基を有するアリールハライド類；o-プロモアニソール、m-プロモアニソール、p-プロモアニソール、1-ブロモ-2, 5-ジメトキシベンゼン、1-ブロモ-3, 4-ジメトキシベンゼン、1-ブロモ-2, 3-ジメトキシベンゼン、o-ブロモフェノール、m-ブロモフェノール、p-ブロモフェノール、o-ヨードフェノール、m-ヨードフェノール、p-ヨードフェノール、o-クロロアニソール、m-クロロアニソール、p-クロロアニソール、o-ヨードアニソール、m-ヨードアニソール、p-ヨードアニソール、4-ブロモ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、3-ブロモ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、4-ブロモ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、3-ブロモ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-ブロモ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、2-クロロフェネチルアルコール、3-クロロフェネチルアルコール、4-クロロフェネチルアルコール、2-ブロモフェネチルアルコール、3-ブロモフェネチルアルコール、4-ブロモフェネチルアルコール、o-(N, N-ジメチル)ブロモアニリン、m-(N, N-ジメチル)ブロモアニリン、p-(N, N-ジメチル)ブロモアニリン、m-(N, N-ジエチル)ブロモアニリン、m-(N, N-ジエチル)ブロモアニリン、p-(N, N-ジエチル)ブロモアニリン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、p-クロロスチレン等の電子供与性官能基を有するアリールハライド類；1-ブロモナフタレン、2-ブロモナフタレン、1-ブロモ-2-メチルナフタレン、1-ブロモ-4-メチルナフタレン、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン、1-クロロ-2-メチルナフタレン、1-クロロ-4-メチルナフタレン、7-ブロモ-2-ナフタレンアルデヒド、4-ブロモ-1-ナフタレンアルデヒド、7-ブロモ-1-ナフタレンアルデヒド、7-クロロ-2-ナフタレンアルデヒド、2-ブロモ-1-ナフタレンアルデヒド、1-ブロモアントラセン、9, 10-ジブロモアントラセン、9, 10-ジクロロアントラセン等の多環縮合アリールハライド類；2-ブロモビフェニル、3-ブロモビフェニル、4-ブロモビフェニル、2-クロロビフェニル、3-クロロビフェニル、4-クロロビフェニル、4, 4'-ジブロモビフェニル、4, 4'-ジクロロビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、トリス(4-ブロモフェニル)アミン、1, 3, 5-トリス(4-ブロモフェニル)ベンゼン等の多環アリールハライド類等を挙げることができる。

【0012】窒素、酸素及び硫黄からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を有する置換又は無置換のヘテロアリールハライドの具体例としては、2-ブロ

モビリジン、3-ブロモビリジン、4-ブロモビリジン、3-クロロビリジン、2-クロロビリジン、3-ヨードビリジン、2-ブロモ-4-トリフルオロメチルビリジン、2-クロロー-4-トリフルオロメチルビリジン、4-ブロモキノリン、3-ブロモキノリン、4-クロロキノリン、1-(トリメチルシリル)-2-ブロモピロール、2-ブロモピロール、1-(トリメチルシリル)-3-ブロモピロール、3-ブロモピロール、4-ホルミル-2-ブロモピロール、2-クロロピロール、2-ブロモフラン、3-ブロモフラン、4-ブロモベンゾフラン、5-ブロモベンゾフラン、4-クロロベンゾフラン、2-ブロモチオフェン、3-ブロモチオフェン、4-ブロモベンゾチオフェン、3-ブロモベンゾチオフェン、4-クロロベンゾチオフェン、1-ベンジル-2-ブロモインドール、1-ベンジル-4-ブロモインドール、1-ベンジル-5-ブロモインドール、1-(ターシャリーブトキシカルボニル)-4-ブロモインドール、1-(ターシャリーブトキシカルボニル)-5-ブロモインドール、2-ブロモインドール、2-クロロインドール、4-ブロモインドール、5-ブロモインドール、1-(ベンジル)-3-ブロモカルバゾール、1-(ターシャリーブトキシカルボニル)-3-ブロモカルバゾール、3-ブロモカルバゾール等が挙げることができる。

【0013】置換又は無置換のフェロセニルハライドの具体例としては、ブロモフェロセン、ヨードフェロセン、クロロフェロセン、1,1'-ジブロモフェロセン、1,1'-ジヨードフェロセン、1-(ジメチルアミノメチル)-2-ブロモフェロセン、1-(ジメチルアミノメチル)-2-ヨードフェロセン、1-(1-ジメチルアミノエチル)-2-ブロモフェロセン、1-(1-ジメチルアミノエチル)-2-ヨードフェロセン、1-(ジフェニルホスフィノメチル)-2-ブロモフェロセン、1-(ジフェニルホスフィノメチル)-2-ヨードフェロセン、1-(1-ジフェニルホスフィノメチル)-2-ブロモフェロセン、1-(1-ジフェニルホスフィノメチル)-2-ヨードフェロセン、1-(ジメチルホスフィノメチル)-2-ブロモフェロセン、1-(ジメチルホスフィノメチル)-2-ヨードフェロセン、1-(ジフェニルホスフィノメチル)-1'-ブロモフェロセン、1-(ジフェニルホスフィノメチル)-1'-ヨードフェロセン、1-(ジメチルホスフィノメチル)-1'-ヨードフェロセン、1-(1-ジフェニルホスフィノエチル)-1'-ブロモフェロセン、1-(ジメチルホスフィノメチル)-1'-ヨードフェロセン、1-(1-ジフェニルホスフィノエチル)-1'-ブロモフェロセン、1-(1-ジフェニルホスフィノエチル)-1'-ヨードフェロセン等を挙げることができる。

【0014】上記一般式(1)で示される化合物が不齊

炭素を有する場合には、ラセミ体又は光学活性体のどちらであっても良い。

【0015】本発明の方法は、上記一般式(1)で示されるこれらの化合物の中でも、置換若しくは無置換のアリールハライド、又は窒素、酸素及び硫黄からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を有する置換若しくは無置換のヘテロアリールハライドに対して特に好ましく適用される。

【0016】本発明において、上記一般式(2)で示される化合物は、炭素数1~20のアルコキシアルカリ金属化合物、無置換若しくは置換アリールオキシアルカリ金属化合物、又は炭素数3~10のトリアルキルシロキシアルカリ金属化合物である。

【0017】炭素数1~20のアルコキシアルカリ金属化合物の具体例としては、メトキシナトリウム、メトキシカリウム、メトキシリチウム、エトキシナトリウム、n-ブトキシナトリウム、ターシャリーブトキシナトリウム、ターシャリーブトキシカリウム、ターシャリーブトキシリチウム、ベンジルオキシナトリウム、ベンジルオキシカリウム、シクロヘキシルオキシナトリウム、1-アダマンチルオキシナトリウム、1-アダマンチルオキシリチウム、トリフェニルメトキシナトリウム、トリフェニルメトキシリチウム、メントキシナトリウム、メントキシリチウム等を挙げることができ、これらのうち特に好ましくはターシャリーブトキシナトリウムである。

【0018】置換又は無置換のアリールオキシアルカリ金属化合物の具体例としては、フェノキシナトリウム、フェノキシカリウム、フェノキシリチウム、o-トリルオキシナトリウム、m-トリルオキシナトリウム、p-トリルオキシナトリウム、o-トリルオキシリカリウム、m-トリルオキシリカリウム、p-トリルオキシリカリウム、o-トリルオキシリチウム、m-トリルオキシリチウム、p-トリルオキシリチウム、o-アニソオキシナトリウム、m-アニソオキシナトリウム、p-アニソオキシリチウム、o-アニソオキシリチウム、m-アニソオキシリチウム、p-アニソオキシリチウム、m-アニソオキシリチウム、p-アニソオキシリチウム、o-ジメチルアミノフェノキシナトリウム、p-ジメチルアミノフェノキシナトリウム、o-ジメチルアミノフェノキシリウム、m-ジメチルアミノフェノキシリウム、p-ジメチルアミノフェノキシリウム、o-ジメチルアミノフェノキシリチウム、m-ジメチルアミノフェノキシリチウム、p-ジメチルアミノフェノキシリチウム、o-ジメチルアミノフェノキシリチウム、m-ジメチルアミノフェノキシリチウム、p-ジメチルアミノフェノキシリチウム、o-ホルミルフェノキシナトリウム、p-ホルミルフェノキシナトリウム、m-ホルミルフェノキシナトリウム、o-ホルミルフェノキシリウム、p-ホルミルフェノキシリウム、m-ホルミルフェノキシリウム、p-ホルミル

フェノキシリカリウム、o-ホルミルフェノキシリチウム、m-ホルミルフェノキシリチウム、p-ホルミルフェノキシリチウム、o-ブロモフェノキシナトリウム、m-ブロモフェノキシナトリウム、p-ブロモフェノキシナトリウム、o-ブロモフェノキシリチウム、m-ブロモフェノキシリチウム、p-ブロモフェノキシリチウム、o-クロロフェノキシナトリウム、m-クロロフェノキシナトリウム、p-クロロフェノキシナトリウム、o-クロロフェノキシリチウム、m-クロロフェノキシリチウム、p-クロロフェノキシリチウム、o-ビペラジニルフェノキシナトリウム、m-ビペラジニルフェノキシナトリウム、p-ビペラジニルフェノキシナトリウム、3, 4-ジメチルフェノキシナトリウム、3, 4-ジメチルフェノキシリカリウム、3, 4, 5-トリメチルフェノキシナトリウム、3, 4-ジクロロフェノキシナトリウム、3, 4-ジメトキシフェノキシナトリウム、p-ハイドロキノンモノナトリウム塩、p-ハイドロキノンモノカリウム塩、1-ナフトキシナトリウム、1-ナフトキシリカリウム、2-ナフトキシナトリウム、2-ナフトキシリカリウム、2-ナフトキシリチウム、1-メトキシ-2-ナフトキシナトリウム、2-メトキシ-1-ナフトキシナトリウム、2-ブロモ-1-ナフトキシナトリウム、2-メチル-1-ナフトキシナトリウム、4-ビフェノキシナトリウム、3-ビフェノキシナトリウム、2-ビフェノキシナトリウム、1, 1'-ビナフト-2, 2'-オールモノナトリウム塩等を挙げることができる。

【0019】炭素数3～10のトリアルキルシロキシア
ルカリ金属化合物の具体例としては、トリメチルシロキ
シナトリウム、トリメチルシロキシカリウム、トリメチ
ルシロキシリチウム、トリエチルシロキシナトリウム、
トリエチルシロキシカリウム、トリエチルシロキシリチ
ウム、（ターシャリーブチル）ジメチルシロキシナトリ
ウム、（ターシャリーブチル）ジメチルシロキシカリウ
ム、（ターシャリーブチル）ジメチルシロキシリチウム
等を挙げることができる。上記一般式（2）で示される
化合物の使用量は、上記一般式（1）で示される化合物
に対してモル比で通常0.6～5.0の範囲であり、よ
り好ましくは0.8～2.0の範囲である。

【0020】本発明において、上記一般式(3)で示される化合物としては、炭素数1～20のアルコールや、置換若しくは無置換のフェノール誘導体、炭素数3～10のトリアルキルシラノールが例示される。

【0021】炭素数1～20のアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-ブタノール、ターシャリーブタノール、ベンジルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサンオール、1-アダマンタンオ-

ル、トリフェニルメタノール、メントール等を挙げることができる。

【002-2】置換又は無置換のフェノール誘導体の具体例としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、o-ジメチルアミノフェノール、m-ジメチルアミノフェノール、p-ジメチルアミノフェノール、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-プロモフェノール、m-プロモフェノール、p-プロモフェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-ビペラジニルフェノール、m-ビペラジニルフェノール、p-ビペラジニルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、3,4-ジクロロフェノール、3,4-ジメトキシフェノール、p-ハイドロキノン、1-ナフトール、2-ナフトール、1-メトキシ-2-ナフトール、2-メトキシ-1-ナフトール、2-プロモ-1-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-ビフェノール、3-ビフェノール、2-ビフェノール、1,1'-ビナフトラ-2,2'-オール等を挙げることができる。

【0023】炭素数3～10のトリアルキルシラノールの具体例としては、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、ターシャリーブチルジメチルシラノール等を挙げることができる。

【0024】上記一般式(3)で示される化合物の使用量は一般式(1)の $A_r X_n$ に対してモル比で通常0.6~5.0の範囲であり、より好ましくは0.8~2.0である。

【0025】本発明において、上記一般式(3)で示される化合物とともに使用される塩基としては、無機塩基及び有機塩基からなる群より選択すればよく、特に限定するものではないが、より好ましくは、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウム、ナトリウムアミド、カリウムアミド、リチウムアミド、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウム金属、カリウム金属、リチウム金属、メトキシナトリウム、メトキシカリウム、エトキシナトリウム、エトキシカリウム、エトキシリチウム、ターシャリーブトキシリチウム、ターシャリーブトキシナトリウム、ターシャリーブトキシリウム等を具体例として挙げることができる。

【0026】これらの塩基の使用量は上記一般式(3)で示される化合物に対してモル比で通常0.6~3.0の範囲であり、より好ましくは0.8~2.0の範囲である。

【0027】本発明における反応は、通常は不活性溶媒下に実施される。使用できる溶媒としては、本反応を著

しく阻害しない溶媒であればよく、特に限定するものではないが、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を例示することができる。より好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

【0028】本発明は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下に実施されるが、加圧条件下に実施することもできる。

【0029】本発明は、反応温度20°C~300°Cの範囲で実施されるが、より好ましくは50°C~200°Cの範囲である。

【0030】反応時間は、反応条件、ArX_n、及びパラジウム化合物により異なるが、数分乃至は72時間の範囲から選択すればよい。

【0031】反応終了後、常法に従い処理することにより目的とする化合物を得ることができる。

【0032】本発明で製造することのできる上記一般式(4)で示される芳香族性エーテルは、上記一般式(1)で示される化合物と上記一般式(2)で示される化合物、又は上記一般式(1)で示される化合物、上記一般式(3)で示される化合物及び塩基を反応させることによって得られるものであり、特に限定するものではないが、具体例としては以下のものを挙げができる。即ち、ターシャリーブトキシベンゼン、トリメチルシリキシベンゼン、(ターシャリーブチルジメチルシリキシ)ベンゼン、o-(ターシャリーブトキシ)トルエン、m-(ターシャリーブトキシ)トルエン、p-(ターシャリーブトキシ)ターシャリーブチルベンゼン、m-(ターシャリーブトキシ)ターシャリーブチルベンゼン、p-(ターシャリーブトキシ)ターシャリーブチルベンゼン、2-(ターシャリーブトキシ)-p-キシレン、5-(ターシャリーブトキシ)-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、o-ターシャリーブトキシベンズアルデヒド、m-ターシャリーブトキシベンズアルデヒド、p-ターシャリーブトキシベンズアルデヒド、o-ベンジルオキシベンズアルデヒド、m-ベンジルオキシベンズアルデヒド、p-ベンジルオキシベンズアルデヒド、o-(ターシャリーブチルジメチルシリキシベンズアルデヒド、m-(ターシャリーブチルジメチルシリキシベンズアルデヒド、p-(ターシャリーブチルジメチルシリキシベンズアルデヒド、o-トリメチルシリキシベンズアルデヒド、m-トリメチルシリキシベンズアルデヒド、p-トリメチルシリキシベンズアルデヒド、o-(ターシャリーブトキシ)トリフルオロメチルベンゼン、m-(ターシャリーブトキシ)トリフルオロメチルベンゼン、p-(ターシャリーブトキシ)トリフルオロメチルベンゼン

ン、o-(ターシャリーブトキシ)トリフルオロメトキシベンゼン、m-(ターシャリーブトキシ)トリフルオロメトキシベンゼン、p-(ターシャリーブトキシ)トリフルオロメトキシベンゼン、o-(ターシャリーブトキシ)プロモベンゼン、m-(ターシャリーブトキシ)プロモベンゼン、p-(ターシャリーブトキシ)プロモベンゼン、o-(ターシャリーブトキシ)クロロベンゼン、m-(ターシャリーブトキシ)クロロベンゼン、p-(ターシャリーブトキシ)クロロベンゼン、o-(ターシャリーブトキシ)フルオロベンゼン、m-(ターシャリーブトキシ)フルオロベンゼン、p-(ターシャリーブトキシ)フルオロベンゼン、o-(フェノキシ)フルオロベンゼン、m-(フェノキシ)フルオロベンゼン、p-(フェノキシ)フルオロベンゼン、o-(ターシャリーブチルジメチルシリキシ)プロモベンゼン、m-(ターシャリーブチルジメチルシリキシ)プロモベンゼン、p-(ターシャリーブチルジメチルシリキシ)プロモベンゼン、3-(ターシャリーブトキシ)-4-フルオロトルエン、1-(ターシャリーブトキシ)-3, 5-ジクロロベンゼン、1, 2-ビス(ターシャリーブトキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(ターシャリーブトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(ターシャリーブトキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ターシャリーブトキシ)ベンゼン、4-(ターシャリーブトキシ)ベンゾフエノン、4-(ターシャリーブチルジメチルシリキシ)ベンゾフエノン、4-(フェノキシ)ベンゾフエノン、o-(ターシャリーブトキシ)ベンゾニトリル、m-(ターシャリーブトキシ)ベンゾニトリル、p-(ターシャリーブトキシ)ベンゾニトリル、o-(ターシャリーブトキシ)アニソール、m-(ターシャリーブトキシ)アニソール、p-(ターシャリーブトキシ)アニソール、4-ターシャリーブトキシ-1, 2-ジメトキシベンゼン、3-ターシャリーブトキシ-1, 2-ジメトキシベンゼン、4-ターシャリーブトキシ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、4-トリメチルシリキシ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、4-ターシャリーブチルジメチルシリキシ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、3-ターシャリーブトキシ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、4-ターシャリーブチルジメチルシリキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-トリメチルシリキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-ターシャリーブチルジメチルシリキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、3-ターシャリーブトキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-ターシャリーブトキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-トリメチルシリキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-ターシャリーブチルジメチルシリキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、3-ターシャリーブトキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-ターシャリーブトキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-トリメチルシリキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-ターシャリーブチルジメチルシリキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、3-ターシャリーブトキシ-1, 2-(エチレンジオキシ)ベンゼン、4-ターシャリーブチルシリアルコール、o-(ターシャリーブトキシ)-N, N-ジメチルアニリン、m-(ターシャリーブトキシ)-N, N-ジメチルアニリン、p-(ターシャリーブトキシ)-N, N-ジメチルアニリン、1-ターシャリーブトキシナフタレン、2-ターシャリーブトキシナフタレン、1-ターシャリーブトキシ

シャリーブトキシ-4-メチルナフタレン、7-ターシャリーブトキシ-2-ナフタレンアルデヒド、1-タシヤリーブトキシアントラセン、4-タシヤリーブトキシビフェニル、3-ターシャリーブトキシビフェニル、4, 4'-ビス(タシヤリーブトキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(タシヤリーブチルジメチルシロキシ)ビフェニル、トリス(4-ターシャリーブトキシフェニル)アミン、1, 3, 5-トリス(4-ターシャリーブトキシフェニル)ベンゼン、2-(タシヤリーブトキシ)ピリジン、3-(タシヤリーブトキシ)ピリジン、4-(タシヤリーブトキシ)ピリジン、5-トリフルオロメチル-2-(タシヤリーブトキシ)ピリジン、4-(タシヤリーブトキシ)キノリン、3-(タシヤリーブトキシ)ピロール、1-トリメチルシリル-3-(タシヤリーブトキシ)ピロール、3-(タシヤリーブトキシ)フラン、4-(タシヤリーブトキシ)ベンゾフラン、3-(タシヤリーブトキシ)チオフェン、4-(タシヤリーブトキシ)ベンゾチオフェン、1-ベンジル-4-(タシヤリーブトキシ)インドール、1-ベンジル-5-(タシヤリーブトキシ)インドール、4-(タシヤリーブトキシ)インドール、1-(タシヤリーブトキシカルボニル)-4-(タシヤリーブトキシ)インドール、1-ベンジル-3-(タシヤリーブトキシ)カルバゾール、タシヤリーブトキシフェロセン、1, 1'-ジ(タシヤリーブトキシ)フェロセン、1-(ジメチルアミノメチル)-2-(タシヤリーブトキシ)フェロセン、1-(1-ジメチルアミノエチル)-2-(タシヤリーブトキシ)フェロセン、1-(ジフェニルホスフィノエチル)-2-(タシヤリーブトキシ)フェロセン、1-(1-ジフェニルホスフィノエチル)-2-(タシヤリーブトキシ)フェロセン、1-(1-ジフェニルホスフィノエチル)-1'-(タシヤリーブトキシ)フェロセン、1-(1-ジフェニルホスフィノエチル)-1'-(タシヤリーブトキシ)フェロセン、1-(1-ジフェニルホスフィノエチル)-1'-(タシヤリーブトキシ)フェロセン、1-

ガスクロマトグラフィー分析条件

カラム	: OV-1 0.32 mm ID × 60 m
キャリアガス	: 窒素 1.0 ml/分
インジェクション温度	: 300°C
ディテクター温度	: 300°C
カラム温度	: 60°C (9分間) → 升温 10°C/分 → 300°C

実施例2～実施例10

表1に示した基質及び反応時間を用いた以外は実施例1と同様な操作を繰り返した。

- (1-ジフェニルホスフィノエチル)-1'-メトキシフェロセン、1-(2-プロモエチル)-4-(タシヤリーブトキシ)ベンゼン、1-(2-プロモエチル)-3-(タシヤリーブトキシ)ベンゼン、p-(タシヤリーブトキシ)スチレン、m-(タシヤリーブトキシ)スチレン等を挙げることができる。これらは、不斉炭素を有する場合にはラセミ体又は光学活性体のどちらであっても良い。

【0033】

【発明の効果】本発明により、医薬、農薬の中間体として、また液晶素材として、更にはフェノール誘導体の前駆体として有用な芳香族性エーテルを、パラジウム化合物とトリ(タシヤリーブチル)ホスフィンを必須成分とする触媒の存在下、電子吸引性基から電子供与性基を有する幅広い基質から、高活性・高選択性に合成することが可能となった。

【0034】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】実施例1

温度計、3方コック、攪拌子を備えた30ml 3口フラスコを窒素置換し、酢酸パラジウム(和光純薬製、1.2.9 mg, 0.0575 mmol, 基質プロモベンゼンに対して1.0mol 1%)、タシヤリーブトキシナトリウム620.3 mg (6.45 mmol)、o-キシレン8ml、プロモベンゼン905 mg (5.76 mmol)、トリ(タシヤリーブチル)ホスフィン(関東化学製)の41.3 mg/ml o-キシレン溶液0.85 ml (35.1 mg, 0.173 mmol, パラジウムに対して3.0倍モル)の順番に加えた。15分間要して120°Cまで昇温した後、120°Cで2時間攪拌した。その後室温まで冷却後、水10mlを投入し、ジエチルエーテルで抽出した。内部標準物質としてアニソール650 mgを加え、ガスクロマトグラフィーで定量分析を行った。タシヤリーブトキシベンゼンの収率は81.4%で、他にベンゼンが1.2%、ビフェニルが2.4%生成していた。

【0036】

【0037】

【表1】

芳香族エーテルの合成

実施例	基質ArXn	パラジウム化合物(モル%) ¹⁾	反応時間	芳香族エーテル	収率(%)
2	<chem>c1ccccc1Br</chem>	Pd, (dba) ₃ , ²⁾ (1. 0)	2	<chem>c1ccccc1O</chem>	8.2 ³⁾
3	<chem>HCOc1ccc(Br)cc1</chem>	Pd(OAc) ₂ , (0. 5)	1	<chem>HCOc1ccc(O)c1</chem>	8.3 ⁴⁾
4	<chem>O=[Ph]C(c1ccc(cc1)Br)C=O</chem>	Pd(OAc) ₂ , (0. 5)	1	<chem>O=[Ph]C(c1ccc(cc1)O)c1ccc(cc1)O</chem>	9.4 ⁴⁾
5	<chem>CF3c1ccc(cc1)Br</chem>	Pd(OAc) ₂ , (0. 5)	1	<chem>CF3c1ccc(cc1)O</chem>	7.4 ⁴⁾
6	<chem>c1ccc(cc1)Br</chem>	Pd(OAc) ₂ , (3. 0)	3	<chem>c1ccc(cc1)O</chem>	8.2 ⁴⁾
7	<chem>Nc1ccccc1Br</chem>	Pd(OAc) ₂ , (6. 0)	20	<chem>Nc1ccccc1O</chem>	5.5 ⁴⁾
8	<chem>HCOc1ccc(Cl)cc1</chem>	Pd(OAc) ₂ , (1. 0)	2	<chem>HCOc1ccc(Cl)c1</chem>	6.0 ⁴⁾
9	<chem>Br-c1ccc(cc1)Br</chem>	Pd(OAc) ₂ , (6. 0)	20	<chem>+Oc1ccc(cc1)O+</chem>	5.1 ⁴⁾
10	<chem>Br-c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)Br</chem>	Pd(OAc) ₂ , (6. 0)	20	<chem>+Oc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)O+</chem>	6.2 ⁴⁾

1) トリ(ターシュリーブチル)ホスファムはペラジウムに対して3倍モル量使用

2) トリス(ジベンジリアンアセト)ジペラジウム

3) アニソールを内部標準物質とするガスクロマトグラフィー定量分析

4) 凝圧蒸留精製

5) アルミナカラムクロマトグラフィーによる精製(溶離液; ヘキサン-ジエチルエーテル)

【0038】実施例11、実施例12

表2に示した基質及び反応時間を用いた以外は実施例1と同様な操作を繰り返した。

【0039】

【表2】

芳香族エーテルの合成

実施例	基質 ArXn	ROM (モル当量) ¹⁾	触媒モル% ²⁾	反応時間	芳香族エーテル	収率 (%)
1.1		(t-Bu)Me2SiONa (1. 3)	2	2		74 ³⁾
1.2		PhONOa (1. 1)	5	18		49 ⁴⁾

- 1) ArXnに対するモル当量
2) 触媒: 酯酸ベラジウム、ArXnに対するモル%、トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンはPdに対して3倍モル使用
3) 減圧蒸留精製
4) フェニルフェニルエーテルを内部標準物質とするガスクロマトグラフィー定量分析

【0040】比較例1

トリ(ターシャリーブチル)ホスフィンの代わりに、1, 1' -ジフェニルホスフィノフェロセン(パラジウムに対し2倍モル)を用い、反応時間を20時間としたこと以外は実施例1と同じ操作を繰り返した。ターシャリーブトキシベンゼンの収率は6%であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C 07 C 45/64		C 07 C 45/64
47/575		47/575
49/84		49/84
		F
C 07 D 213/65		C 07 D 213/65
C 07 F 7/18		C 07 F 7/18
// C 07 B 61/00	300	C 07 B 61/00
		H
		300